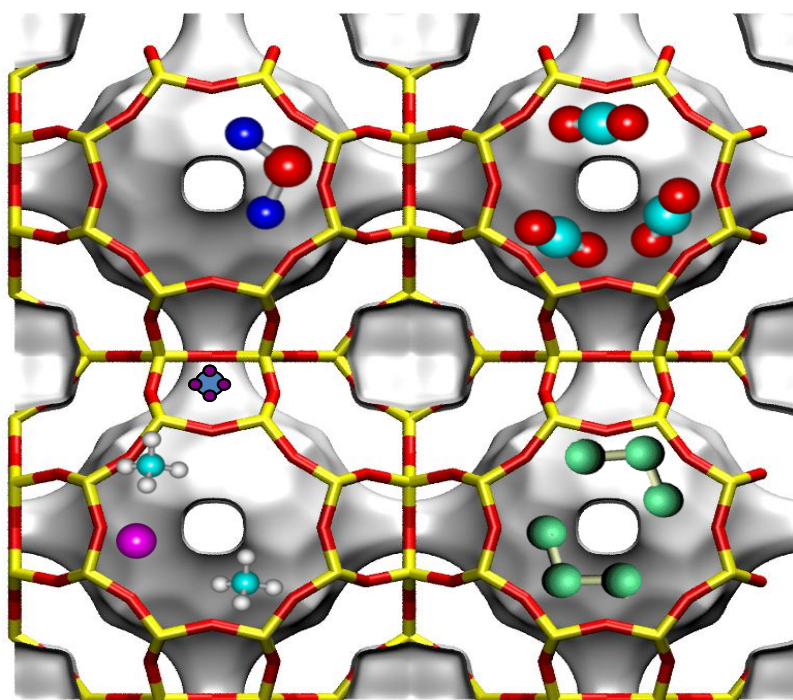


Materiales en Adsorción y Catálisis

Número 5. Febrero 2013

Revista del Grupo Especializado de Adsorción de la RSEQ



Editores

Conchi Ania, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
conchi.ania@incar.csic.es

Sofía Calero, Universidad Pablo de Olavide, Sevilla.
scalero@upo.es

Joaquín Silvestre-Albero, Universidad de Alicante.
joaquin.silvestre@ua.es

Teresa Valdés-Solís, Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Oviedo.
tvaldes@incar.csic.es

ISSN: 2173-0253



Artículo



Paola Rodríguez Estupiñán es Licenciada en Química de la Universidad Pedagógica Nacional, y Magister en Ciencias Química de la Universidad Nacional de Colombia. Desde el Pregrado ha realizado investigaciones en síntesis de materiales porosos para la descontaminación de aguas residuales. Se encuentra vinculada al Grupo de Investigación de Sólidos Porosos y Calorimetría de la Universidad de los Andes. Actualmente realiza estudios de Doctorado en Ciencias-Química en la Universidad Nacional de Colombia en la Línea de Termodinámica, y pertenece al grupo de Investigación de Calorimetría.



Liliana Giraldo es Doctora en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Colombia y Profesora Asociada de la misma Universidad en el Departamento de Química, con desempeño en el área de Fisicoquímica; dirige el Grupo de Investigación en Calorimetría

Su investigación en la actualidad se centra en la preparación de materiales carbonosos a partir de precursores lignocelulósicos y la determinación de interacciones sólido-líquido por medio de calorimetría de inmersión.



Juan Carlos Moreno-Piraján, es Doctor en Ciencias Química de la Universidad Nacional de Colombia, Profesor Titular de la Universidad de los Andes en Bogotá y dirige el Grupo de Investigación en Sólidos Porosos y Calorimetría.

Su trabajo versa sobre la preparación y caracterización de sólidos porosos, la instrumentación calorimétrica en lo referente al diseño, construcción y calibración de equipos calorimétricos de tipo adiabático e isotérmico.

Entalpías de inmersión en agua y soluciones acuosas de Ni(II) y Cd(II) de carbones activados modificados en su química superficial

Paola Rodríguez Estupiñán¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno-Piraján²

¹ Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Bogotá, Colombia.

² Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia.

jumoreno@uniandes.edu.co

INTRODUCCION

La calorimetría de inmersión es una técnica de carácter termodinámico que permite evaluar los efectos térmicos que resultan al poner en contacto un sólido con un solvente y así conocer el calor involucrado en las interacciones entre sólido y el líquido, expresado como entalpía de inmersión ΔH_{inm} . [1,2]. Las interacciones pueden ser de tipo específicas o no específicas y la magnitud del calor que se genera dependerá de la intensidad de la interacción [1-4].

Los efectos térmicos resultantes de sumergir un sólido en un solvente apolar como el benceno, están relacionados con la formación de una capa de moléculas sobre el sólido y, por tanto, con parámetros superficiales, como se muestra en el modelo desarrollado por Dubinin y Stoeckli, que para un sólido microporoso, define la entalpía de inmersión como [4-6]:

$$\Delta H_i(T) = \int_0^1 q^{\text{net}}(T, \theta) d\theta \quad (1)$$

Donde q^{net} es el calor de adsorción, T la temperatura y θ el grado de recubrimiento.

Stoeckli estableció la relación entre la entalpía de inmersión de carbones activados en diversos líquidos orgánicos y los parámetros obtenidos por la adsorción de vapores de los mismos líquidos sobre el sólido. Esta relación es descrita por la ecuación de Stoeckli y Krahenbühl [4-6]:

$$-\Delta H_i = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2 V_m} \quad (2)$$

Donde β es el coeficiente de afinidad del adsorbato, E_0 es la energía libre característica de la adsorción del vapor de referencia, W_0 es el volumen total de microporos del sólido, α es el coeficiente de expansión térmica a la temperatura T y V_m es el volumen molar del líquido [4].

Cuando la ecuación anterior se aplica directamente a carbones que tienen una pequeña superficie externa, la entalpía experimental (ΔH_{exp}) también contiene una contribución debida a la superficie externa (S_{ext}).

$$\Delta H_{i \text{ exp}} = \Delta H_i + h_i S_{\text{ext}} \quad (3)$$

Donde h_i es la entalpía de inmersión específica de una superficie abierta no porosa. De la ecuación anterior, el área total puede ser calculada de esta forma:

$$S_{\text{ext}} = A_{\text{total}} - A_{\text{microporo}} \quad (4)$$

Stoeckli y colaboradores utilizan esta técnica para la caracterización de la estructura porosa de una amplia variedad de materiales carbonosos, tomando como referencia un negro de carbón no poroso, asumiendo que la entalpía de inmersión por área superficial es proporcional a la superficie disponible al líquido de inmersión [4,2].

Las entalpías de inmersión de un sólido en diferentes líquidos son usualmente diferentes, por lo tanto la magnitud de la entalpía de inmersión dependerá de [7]:

- La extensión del área superficial del sólido; así para un sistema sólido-líquido, la energía de inmersión se incrementa con el área superficial del sólido. Además, si se realizan calorimetrías de inmersión con líquidos de diferentes tamaños moleculares pero naturaleza química similar es posible obtener una aproximación a la distribución de tamaño de poro.
- La naturaleza química de la superficie y del líquido de inmersión; por consiguiente, si el líquido es polar, la energía de inmersión incrementa con la polaridad de las funciones químicas sobre la superficie del sólido. Esta información es útil para evaluar la influencia de tratamientos de modificación de la química superficial, tales como oxidación y tratamientos térmicos, así como de la polaridad y el carácter hidrofóbico de la superficie.

La calorimetría de inmersión en agua permite evaluar la polaridad de la

superficie del carbón activado, bajo el supuesto de que las moléculas de agua interactúan principalmente con los grupos superficiales oxigenados localizados en los sitios polares en los bordes de las capas grafénicas [2,8], incluso se ha encontrado que la entalpía aumenta linealmente con la concentración de los sitios ácidos presentes en la superficie del sólido [9].

En este trabajo, a partir de un carbón activado granular preparado a partir de cáscara de coco CAG, se realizaron varias modificaciones en su química superficial para obtener 7 sólidos con diferentes características y se determinaron entalpías de inmersión en agua y soluciones acuosas de Ni(II) y Cd(II), con el propósito de establecer las diferencias en las interacciones energéticas de los sólidos con los líquidos y la influencia que presenta la química superficial de los carbones activados en los valores de las entalpías de inmersión.

El carbón granular CAG fue sometido a distintos procesos de oxidación con ácido nítrico 6 M y peróxido de hidrógeno 10 M (muestras CAGoxN y CAGoxP, respectivamente). Dos porciones de cada muestra fueron tratadas a 450 y 750 °C en atmósfera de nitrógeno para obtener las muestras CAGoxN450, CAGoxN750 y CAGoxP450, CAGoxP750. Se obtuvo además un último carbón activado al calentar el adsorbente de partida a 900 °C (muestra CAG900).

Determinación experimental de entalpías de inmersión

Las entalpías de inmersión de los carbones activados en agua y soluciones acuosas de Ni(II) y Cd(II) de 500 mg L⁻¹ fueron determinadas en un microcalorímetro de conducción de calor que cuenta con una celda en acero inoxidable con una capacidad de 15 mL y en la que se colocan 10 mL del líquido de inmersión. Se pesan 100 mg de cada carbón activado en una ampollita de vidrio con un pico frágil que se coloca en la celda calorimétrica y se empieza a capturar el potencial eléctrico durante aproximadamente 40 minutos hasta obtener una línea base estable, se realiza la inmersión de la muestra, se registra el aumento de potencial producto del mojado del sólido, se espera hasta que se regrese nuevamente la línea base y se procede

a realizar la calibración eléctrica. [12, 13].

RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos en la caracterización textural de los carbones obtenidos, que muestran los cambios que se producen en estas características por los tratamientos químicos y térmicos que se realizaron a los sólidos. Los resultados que se presentan son: el área superficial calculada por el modelo BET, el volumen de microporo (V_0) estimado por el modelo DR y el volumen de mesoporo (V_{MESO}). La microporosidad estrecha (V_{0n}) de los materiales fue evaluada por aplicación del modelo DR a los datos experimentales obtenidos de la isoterma de adsorción de CO₂.

Tabla 1. Características texturales de los carbones activados determinados a partir de las isotermas de N₂ y CO₂ a -196 °C y 0 °C.

Muestra	N ₂			CO ₂
	Área BET (m ² g ⁻¹)	V ₀ (cm ³ g ⁻¹)	V _{Meso} (cm ³ g ⁻¹)	V _{0n} (cm ³ g ⁻¹)
CAG	842	0,34	0,04	0,35
CAG900	876	0,35	0,05	0,28
CAGoxN	816	0,32	0,05	0,38
CAGoxN450	903	0,35	0,05	0,37
CAGoxN750	935	0,37	0,05	0,35
CAGoxP	873	0,35	0,04	0,36
CAGoxP450	783	0,31	0,03	0,32
CAGoxP750	888	0,35	0,04	0,34

Los resultados obtenidos muestran que el carbón activado sometido al tratamiento de oxidación con ácido nítrico (CAGoxN) presenta un decrecimiento en el área superficial y en el volumen de microporo (V_0), con respecto al carbón activado de partida.

Este comportamiento se debe a que el tratamiento de oxidación favorece la formación de grupos oxigenados superficiales que se localizan en los bordes de las aperturas de los poros lo cual limita la accesibilidad de la molécula de nitrógeno a la estructura

porosa [14]. De acuerdo con trabajos reportados, los grupos desarrollados son de tipo ácido, específicamente ácido carboxílico y carbonilo [15]. Además la modificación de sólidos con soluciones de HNO_3 presenta habitualmente cierto colapso de la estructura porosa, lo que explicaría el incremento en el volumen de mesoporosidad observado en estos materiales.

En el carbón activado oxidado con peróxido de hidrógeno se observa un aumento en el área superficial cercano al 7,0% con respecto a la muestra de partida, ya que, sumado al proceso de formación de grupos superficiales oxigenados, también se produce la apertura de la estructura porosa [15].

Los tratamientos térmicos sobre los carbones activados modificados, que producen la descomposición de los grupos oxigenados generados en la etapa de oxidación, muestran cambios en los valores del área superficial. En el caso de la muestra oxidada previamente con ácido nítrico (muestra CAGoxN), se produce un aumento en el área superficial con la temperatura del tratamiento térmico, mientras que para el carbón CAGoxP la variación es menos acusada, observándose una disminución para la temperatura más baja, y un aumento de este parámetro para la muestra tratada a la temperatura más alta.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la acidez y basicidad total evaluados por el método de Boehm [10] y para el pH en el punto de carga cero (método de titulación de masas, [11]), que reflejan los cambios que ocurren en la superficie de los carbones activados con los diferentes procesos de oxidación y tratamiento térmico.

En cuanto a los procesos de oxidación, el ácido nítrico es más efectivo en la formación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado [20], específicamente grupos carboxílicos, obteniéndose una densidad de estos grupos de $0,197 \text{ moléculas/nm}^2$. Además ocasiona una disminución en el parámetro de basicidad. En cambio, la oxidación con peróxido de hidrógeno favorece la formación de grupos fenólicos ($0,075 \text{ moléculas/nm}^2$) y su efecto en la disminución del parámetro de basicidad es menor.

El punto de carga cero de los sólidos se modifica con el cambio en la concentración de los grupos superficiales promovida por cada tratamiento, es decir una mayor cantidad de grupos ácidos como en el caso de la muestra GACoxN produce un pH_{PCC} ácido, en este caso 3,4. En cambio, el pH_{PCC} para la muestra CAGoxP es de 6,2, valor ligeramente superior al del carbón activado de partida.

Tabla 2. Caracterización química de los carbones activados

Muestra	Acidez Total Moléculas/nm ²	Basicidad Total Moléculas/nm ²	pHpcc
CAG	0,141	0,065	5,4
CAG 900	0,032	0,191	8,9
CAGoxN	0,290	0,036	3,4
CAGoxN450	0,179	0,069	7,9
CAGoxN750	0,039	0,172	8,2
CAGoxP	0,204	0,073	6,2
CAGoxP450	0,126	0,197	7,2
CAGoxP750	0,058	0,201	8,7

ENTALPIAS DE INMERSIÓN EN AGUA

Una vez se caracterizan los carbones activados, se llevan a cabo las calorimetrías de inmersión con el propósito de obtener las entalpías de inmersión de los carbones activados en agua, ya que este solvente presenta interacciones con los grupos oxigenados superficiales de los sólidos.

De esta manera se quiere mostrar cómo las diferencias obtenidas en la química superficial de los sólidos se reflejan en los termogramas para cada conjunto de los carbones activados. En la Figura 1 se presentan los termogramas obtenidos para la inmersión de los carbones activados CAG y CAG900 en agua.

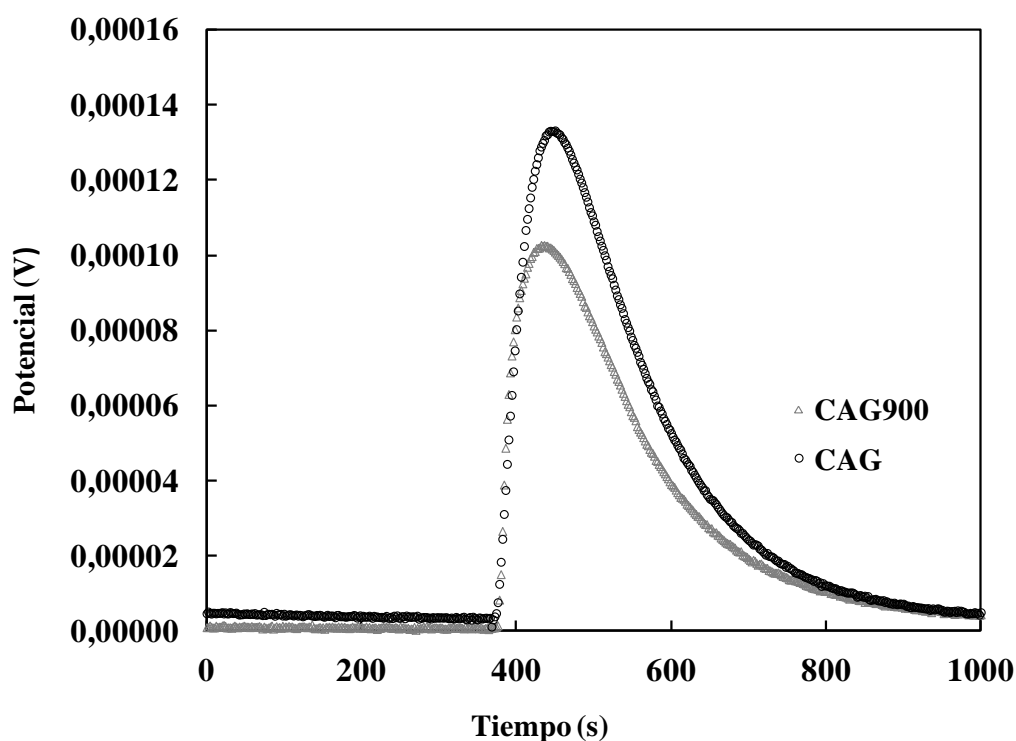


Figura 1. Termogramas de la inmersión de los carbones activados CAG y CAG900 en agua

Se observa que el carbón activado CAG900 que se ha sometido a un tratamiento térmico a 900°C muestra un pico menor al del carbón de partida. Como el área bajo la curva potencial en función del tiempo es proporcional al calor que se genera en la inmersión del sólido en el líquido, se demuestra que el tratamiento térmico a alta temperatura no favorece las interacciones con el agua puesto que se eliminan buena parte de los grupos superficiales. Este hecho corrobora los datos de caracterización mostrados en la Tabla 2, donde se observa un aumento en el pH_{ppc} , así como un

aumento del carácter básico o hidrofóbico del carbón activado.

En la Figura 2 se presentan los termogramas obtenidos cuando se sumergen los carbones activados CAGoxN, CAGoxN450 y CAGoxN750 en agua, los cuales muestran la siguiente tendencia: el mayor pico se presenta para el carbón activado oxidado con ácido nítrico, el cual posee el mayor contenido de grupos oxigenados y por tanto presenta la mayor interacción con el agua y suministra información de la energía que se manifiesta entre la superficie y las moléculas polares del agua.

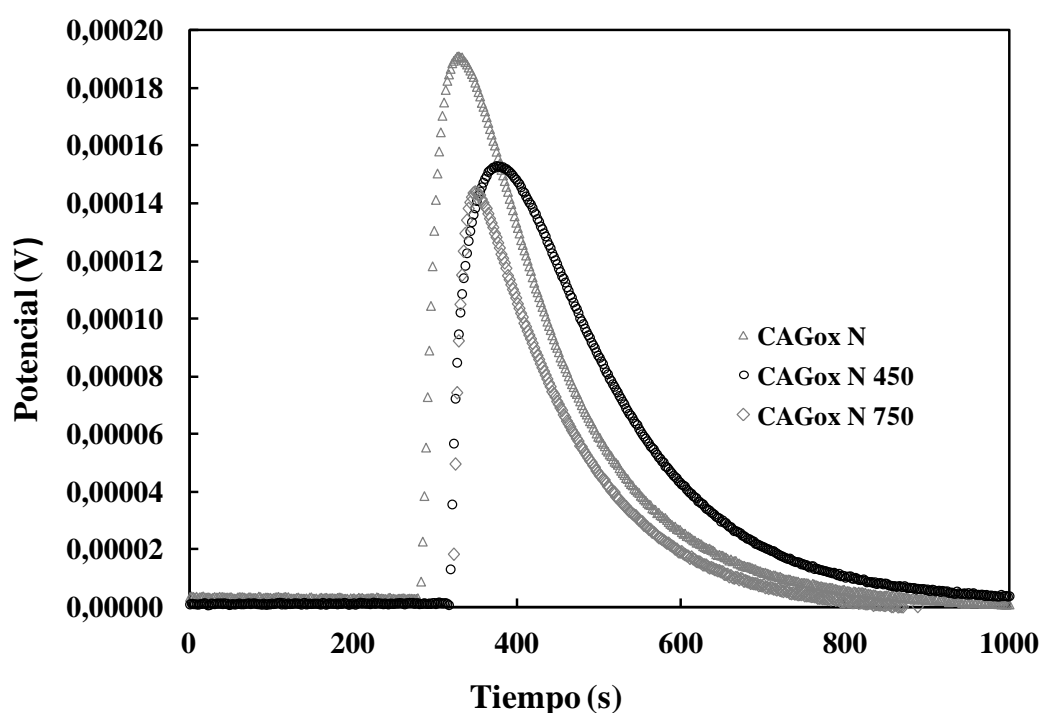


Figura 2. Termogramas de la inmersión de los carbones activados del grupo oxidado con ácido nítrico en agua

Para los carbones activados oxidados con solución de ácido nítrico y sometidos posteriormente a un tratamiento térmico se obtiene gradualmente un descenso del área del termograma con la temperatura del tratamiento térmico. Esto se atribuye a

la eliminación de los grupos oxigenados de manera selectiva, como se conoce por algunos trabajos realizados sobre la química superficial de carbones activados [9]. Por lo tanto, las interacciones con el agua son menores como se observa en los termogramas.

En la Figura 3, aparecen los termogramas para el grupo de carbones activados oxidados con solución de peróxido de hidrógeno, también sometido a tratamientos térmicos a 450 y 750 °C. El resultado obtenido es comparable, en la tendencia, al anterior ya que el carbón

activado oxidado muestra la mayor interacción y le siguen el carbón activado tratado a la temperatura intermedia y finalmente el menor efecto se obtiene para la muestra que se trata a la mayor temperatura.

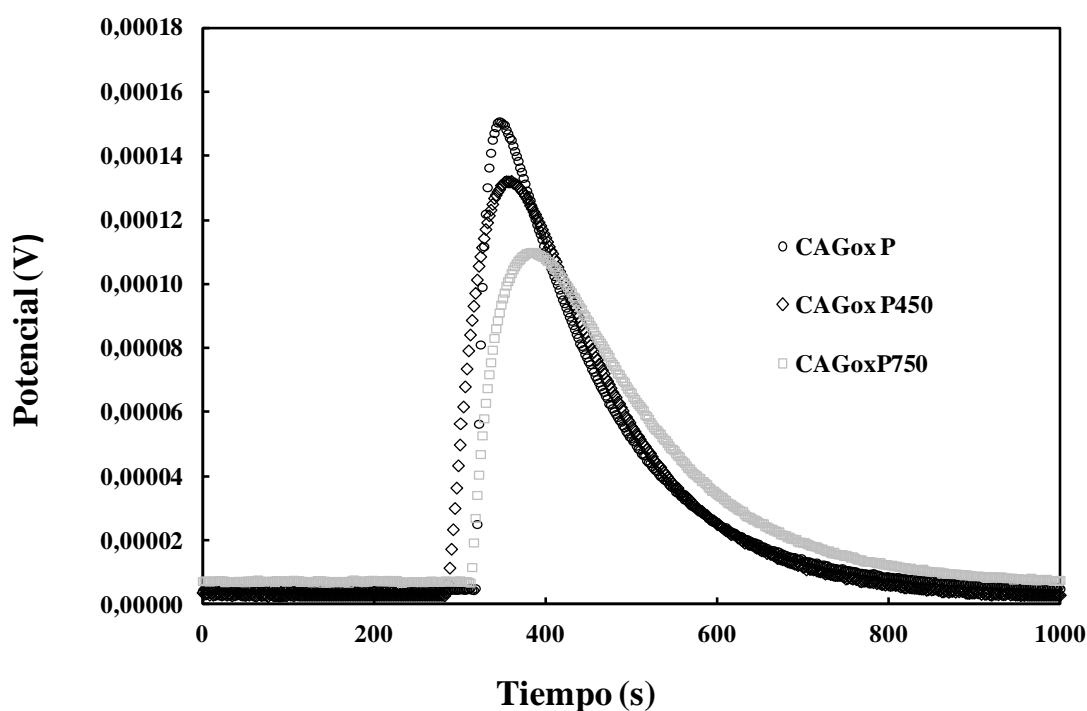


Figura 3. Termogramas de la inmersión de los carbones activados del grupo oxidado con peróxido de hidrógeno en agua

Se observa que los carbones activados del grupo oxidado con solución HNO_3 presentan efectos mayores que los oxidados con solución de H_2O_2 y establece una diferencia en la forma como se producen los grupos de oxígeno en la superficie de los carbones activados.

En resumen, las entalpías de inmersión en agua y el contenido de grupos superficiales ácidos totales y básicos totales presentan una relación y muestran que estos valores están influenciados por las interacciones de los grupos superficiales oxigenados y grupos básicos libres de oxígeno.

ENTALPIAS DE INMERSIÓN EN DISOLUCIONES ACUOSAS DE IONES

La adsorción de los iones sobre la superficie de los carbones activados también produce un efecto térmico que puede ser evaluado por calorimetría que mide el calor total que se genera en el proceso; es decir, en el caso de la inmersión del carbón activado en soluciones acuosas de los iones, el efecto térmico obtenido corresponde a la suma de varias interacciones como el mojado de la superficie del sólido por el solvente, la interacción del solvente con los grupos químicos de la superficie, la interacción de los iones

con la superficie y sus grupos entre otros.

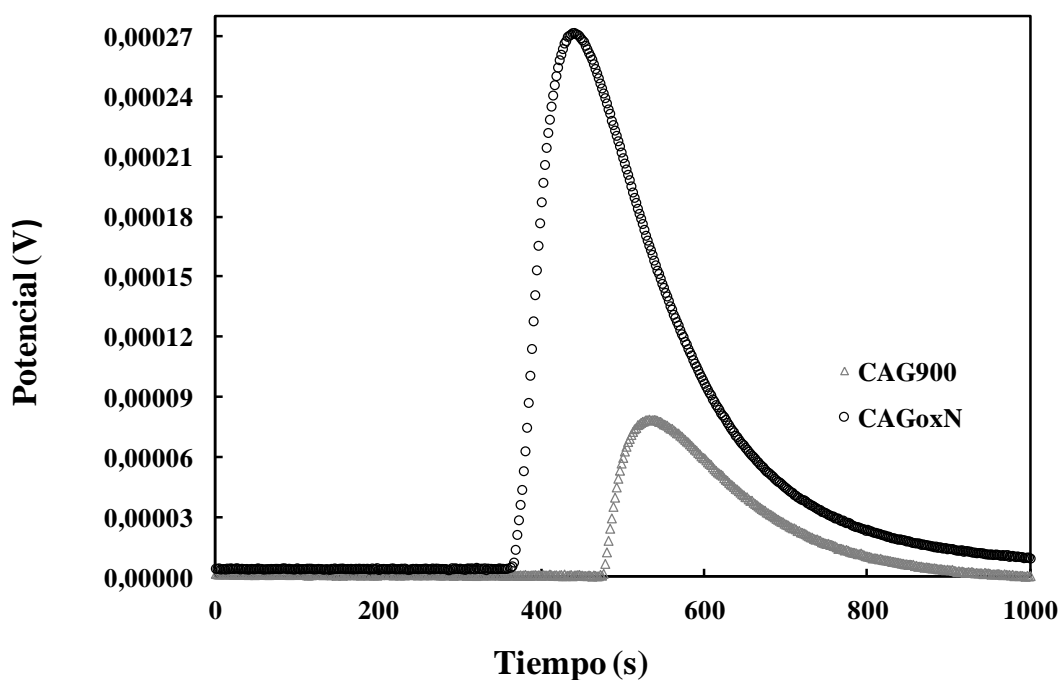


Figura 4. Termogramas de la inmersión de los carbones activados CAG900 y CAGoxN en solución acuosa de 500 mgL^{-1} de Ni(II)

En la Figura 4 se presentan los termogramas obtenidos en la inmersión de los carbones activados en soluciones acuosas de ion Ni(II), para los sólidos que presentan la menor (CAG900) y la mayor (CAGoxN) adsorción del ion. El carbón activado CAGoxN presenta un mayor pico en la curva de potencial en función del tiempo cuando se pone en contacto con la solución de 500 mgL^{-1} , indicando que al estar presente el ion en el líquido se produce un mayor efecto térmico y que relaciona la interacción de este con los grupos oxigenados de la superficie, ya que al realizar la inmersión del carbón activado CAG900 en el que el contenido de grupos superficiales se ha disminuido, el efecto térmico es considerablemente menor.

En la Figura 5, se muestran los termogramas obtenidos en la inmersión de los carbones activados CAGoxP y CAG900 en una solución de 500 mgL^{-1} de Cd(II), para estos carbones activados se obtienen la mayor y menor adsorción del ion Cd(II) respectivamente. Para la inmersión del carbón activado CAGoxP se observa un pico mayor que indica que se presenta un efecto mayor entre el sólido y la solución y que la química superficial del carbón activado tiene una influencia en la generación de una cantidad de calor que se produce por la interacción entre estos.

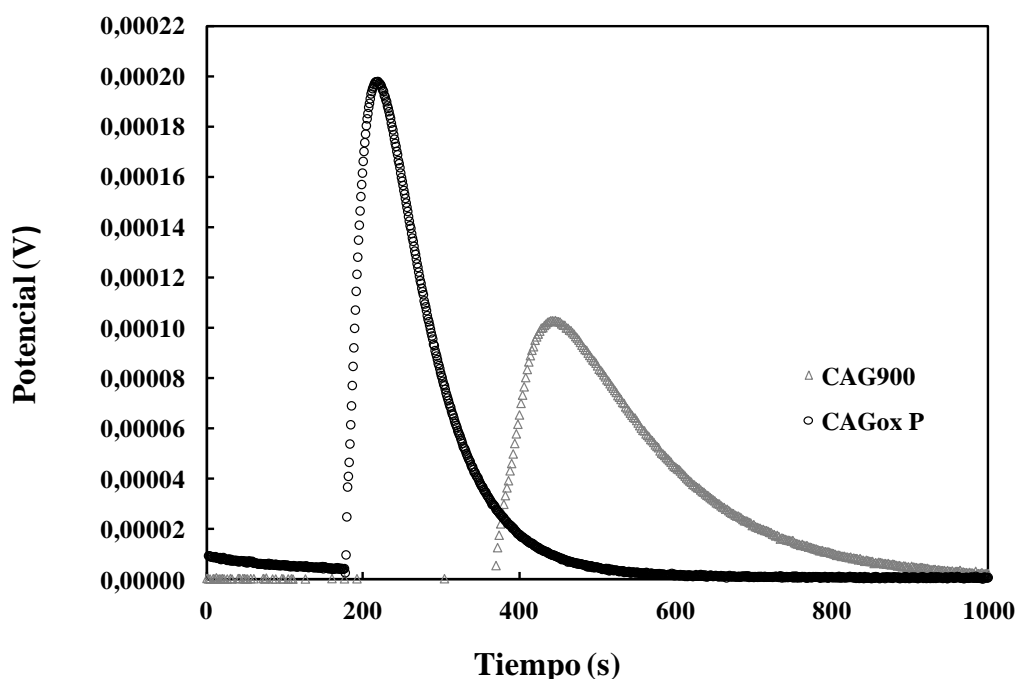


Figura 5. Termogramas de la inmersión de los carbones activados CAG900 y CAGoxP en solución acuosa de 500 mgL⁻¹ de Cd(II)

Una vez se realizan las calorimetrías se calculan las entalpías de inmersión. En la Tabla 3 se muestran las entalpías en agua y en soluciones acuosas de

500 mgL⁻¹ de Ni(II) y Cd(II), para el carbón activado original de partida, la muestra tratada térmicamente a 900°C, y los dos carbones activados oxidados.

Tabla 3. Entalpías de inmersión de los carbones activados en diferentes líquidos.

Muestra	$-\Delta H_{\text{inm}}$ en H ₂ O (Jg ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{inm}}$ en Ni(II) (Jg ⁻¹)	$-\Delta H_{\text{inm}}$ en Cd(II) (Jg ⁻¹)
CAG	49,65	49,96	34,42
CAG900	32,39	37,50	34,40
CAGoxN	66,59	67,17	52,96
CAGoxP	56,42	45,64	57,73

Resulta interesante observar los valores de las entalpías de inmersión obtenidos, dado que se pueden relacionar con el cambio que se ocasionó a la química de la superficie del carbón activado con los dos agentes oxidantes y que la interacción de los dos iones es distinta con la superficie y abre la posibilidad de realizar estudios entre las entalpías de inmersión en soluciones de los iones y contenidos de

los grupos específicos producidos en la superficie.

En resumen, las entalpías de inmersión de los carbones activados en las soluciones de los electrolitos evidencian la afinidad y selectividad de los sólidos por dicho iones. De este modo, se obtuvieron entalpías mayores para aquellos sistemas con mayor capacidad de adsorción de ambas especies iónicas: el carbón activado

GACoxN- en el caso del Ni(II) y la muestra GACoxP en el caso del Cd(II).

REFERENCIAS

- [1] Moreno-Pirajan J.C.; Giraldo L.. Instrumentation Science and Technology, 28 (2000) 171-178.
- [2] Silvestre-Albero J.; Gómez C.; Sepúlveda-Escribano A.; Rodríguez-Reinoso F. Colloids and Surfaces A.187 (2001) 151-165.
- [3] Menéndez A. Termochimica Acta. 312 (1998) 79-86.
- [4] Moreno J.C.; Giraldo L. Instrumentación calorimétrica aplicada a la determinación de entalpías de inmersión de sólidos porosos. En: Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones., Bogotá. (2007) Ed. Uniandes. pp 281-297.
- [5] Navarrete F.; Giraldo L.; Moreno J.C. Revista Colombiana de Química 35 (2006) 215-224.
- [6] Stoeckli, F.; Centeno T.A. Carbon 35 (1997) 1097-1100.
- [7] Denoyel R; Rouquerol F; Rouquerol J. Chapter Twelve: Porous texture and surface characterization from liquid-solid interactions: Immersion calorimetry and adsorption from solution. En: Adsorption by Carbons. San Diego (2008) Elsevier. pp 273-297.
- [8] Stoeckli F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín F.; Lopez-Ramón, M. V. Carbon 39 (2001) 2235-2237.
- [9] Badosz T.; Ania C. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. New York. (2006) Elsevier. Pp 160-229.
- [10] Boehm, H.P. Carbon. (1994) 32 759-769.
- [11] Mohamed, F.Sh.; Khater, W.A. Chem. Eng. J. (2006) 116 47-52.
- [12] Giraldo, L.; Moreno-Pirajan, J. C. J. Anal. Appl. Pyrolysis (2008) 81 278-284.
- [13] Stoeckli, F.; Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Lopez-Ramón, M. V. Carbon (2001) 39 2235-2237.
- [14] Rodríguez-Reinoso F.; Molina-Sabio M.; Muñecas-Vidal M.A. Journal of Physical Chemistry. (1992) 96 2707-2713.
- [15] Daud W.; Houshamnd A. Journal of Natural Gas Chemistry (2010) 19 267-279